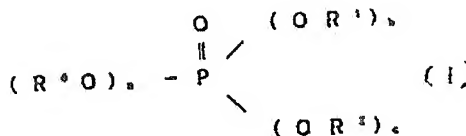


EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01209442
PUBLICATION DATE : 23-08-89

APPLICATION DATE : 18-02-88
APPLICATION NUMBER : 63033933



APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : MURAKAMI KANJI;

INT.CL. : G03C 1/71 C09D 3/58 G03C 1/00 //
C08G 59/40

TITLE : PHOTODESETTING TYPE RESIST RESIN
COMPOSITION FOR CHEMICAL
PLATING

ABSTRACT : PURPOSE: To improve plating liquid resistance by incorporating a multifunctional epoxy resin, specific phosphate compd. and photo-cation polymn. initiator into the compsn.

CONSTITUTION: This compsn. contains the epoxy resin which has at least two glycidyl ester groups in 1mol. and in which the glycidyl ester groups are directly bonded to an arom. ring or cyclohexane ring, the phosphate compd. expressed by formula I and a photosensitive arom. onium salt. In formula I, R^0 denotes an org. group having an epoxy group; R^1 denotes an org. group having a radical polymerable functional group; R^2 denotes an org. group except R^0 , R^1 ; (a), (b) are 1 or 2; (c) is 0 or 1, and $a+b+c=3$. The plating liquid resistance is thereby improved.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

XP-002415426

(C) WPI / Thomson

AN - 1989-288054 [40]

AP - JP19880033933 19880218

PR - JP19880033933 19880218

TI - Photocurable resist resin compsn. for chemical plating - contains epoxy resin contg. glycidyl ether gps., phosphoric ester, and light-detective aromatic onium salt

IW - PHOTOCURABLE RESIST RESIN COMPOSITION CHEMICAL PLATE CONTAIN EPOXY GLYCIDYL GROUP PHOSPHORIC ESTER LIGHT DETECT AROMATIC ONIUM SALT

IN - KAWAMOTO M; MORIKAWA T; MURAKAMI K; MURAMOTO H; TSUDA H

PA - (HITA) HITACHI LTD

- (NIPS) NIPPON SODA CO

PN - JP1209442 A 19890823 DW198940

PD - 1989-08-23

IC - C08G59/40; C09D3/58; G03C1/71

DC - A89 E11 G02 G06

- P83

- V04

AB - The photocurable resin compsn. contains (A) an epoxy resin having at least two glycidyl ether gps., which link with an aromatic ring or cyclohexane ring directly, in the mol.; (B) a phosphoric ester of general formula (I); where, R = an organic gp. contg. an epoxy gp.; R1 = an organic gp. contg. a radically polymerisable functional gp.; R2 = an organic gp. other than R3 and R1; a and b = each 1 or 2; c = 0 or 1; and a+b+c = 3; and (C) is a light detective aromatic onium salt. The wt. ratios between components are pref. (A)/(A)+(B) = 99-40 and (C)/(A)+(B)+(other resin) = 0.1-20.

- USE/ADVANTAGE :

Useful as a resist ink for screen printing used in the prepn. of PCBs, and also used as a photoresist, solder resist, protective coating, offset or rotary printing ink etc.. By using the compsn., a resist pattern for chemical plating may be formed by screen printing and a high-density circuit may be obtd.. The compsn. shows good adhesion to the substrate and compared with conventional thermal curing type resin compsns., it enables the curing process to be shortened significantly.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-209442

⑤ Int. Cl. ⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月23日

G 03 C 1/71
C 09 D 3/58
G 03 C 1/00

3 2 2
P K A
3 1 1

7267-2H
7038-4J
7267-2H※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 化学めつき用光硬化型レジスト樹脂組成物

⑰ 特 願 昭63-33933

⑱ 出 願 昭63(1988)2月18日

⑲ 発 明 者 森 川 隆 男 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

⑲ 発 明 者 村 本 博 雄 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

⑲ 発 明 者 津 田 秀 雄 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

⑳ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

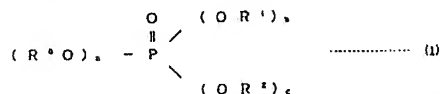
化学めつき用光硬化型レジスト樹脂組成物

2 特許請求の範囲

(Ⅲ) 下記成分 A、B および C を含有することを特徴とする化学めつき用光硬化型レジスト樹脂組成物

成分 A : 1 分子中に少なくとも 2 個のグリンジルエーテル基を有し、かつ、このグリンジルエーテル基が芳香環またはシクロヘキサン環に直接結合したエポキシ樹脂

成分 B : 下記一般式



(ここに、R^a は、エポキシ基を有する有機基、R^b は、ラジカル重合性官能基を有する有機基および R^c は、R^a、R^b 以外の有機基を表し、a および b は、1 または 2、c は 0 または 1 であり、かつ a + b + c = 3 である。)

で表されるリン酸エステル化合物

成分 C : 光感知性芳香族オニウム塩

(Ⅳ) 成分 A と成分 B との合計 100 重量部中、成分 A が 99 ~ 40 重量部であり、かつ、成分 A と成分 B との合計にその他の樹脂分を加えた全樹脂分 100 重量部に對し、成分 C が 0.1 ~ 20 重量部である特許請求の範囲第(Ⅲ)項記載の化学めつき用光硬化型レジスト樹脂組成物

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、化学めつき用光硬化型レジスト樹脂組成物に係り、さらに詳しくは、エポキシ樹脂を主硬化成分とする光カチオン重合系に特定のリン酸エステル化合物を配合したスクリーン印刷用のレジストインキ組成物に関する。

本発明の化学めつき用光硬化型レジスト樹脂組成物は、印刷性に優れ、かつ、接着剤付きのプリント配線板の接着剤表面上での硬化性および接着剤表面への密着性に優れることから、化学めつき法により回路を形成する工程を含むアディティブ

法によるプリント配線板製造の化学めっき用レジストの形成に好適に使用される。

(従来の技術)

プリント配線板の製造法として、回路およびスルホール導通めっきを化学めっき法により形成するアディティブ法が、近年採用されるようになってきた。

アディティブ法においては、接着剤付き基板の回路部以外の部分に化学めっき用レジストを被覆形成し、化学めっきにより回路を形成する。これらの化学めっき用レジスト樹脂組成物として、熱硬化型のエポキシ樹脂組成物(特開昭54-013574号公報、特開昭58-009398号公報、特開昭59-117196号公報等参照)が知られている。

また、光ラジカル重合系の化学めっき用レジスト樹脂組成物が、特開昭60-121443号公報等に開示されている。

一方、エポキシ樹脂の光重合開始剤として、光感知性芳香族オニウム塩(特開昭50-151996号公報、特開昭50-151997号公報、特開昭50-158680

号公報等参照)が開示されて以来、各種の光カチオン型光感知性化合物を光重合開始剤とし、エポキシ樹脂を主硬化成分とする光カチオン重合系の樹脂組成物が数多く提案された。これらの提案には、保護皮膜、絶縁皮膜、印刷インキ、フォトレジストなどの極めて多様な用途が記載されている。本発明者等の一部は、このエポキシ樹脂を主成分とする光カチオン重合系の化学めっき用レジスト樹脂組成物を、特開昭62-273221号公報および特開昭62-273226号公報に開示した。

また、エポキシ化合物にリン酸エステル化合物を配合した光ラジカル重合系の樹脂組成物が、特開昭59-152922号公報および特開昭61-9427号公報に開示されている。しかしながら、本発明に関わるエポキシ化合物に、置換基としてエポキシ基を有する有機基とラジカル重合性官能基の双方を有するリン酸エステル化合物を配合した光カチオン重合系の樹脂組成物は知られていない。

(発明が解決しようとする問題点)

アディティブ法においては、めっきが析出する

ように予めめっき前処理を施した接着剤付き基板に、過酷な化学めっき条件に耐えるレジスト被膜を回路形成部以外に形成することが要求される。

一方、回路形成には、一般に化学銅めっきが採用されている。この回路形成に使用する化学銅めっき液は、析出する銅めっき膜の伸び率や抗張力等の特性を向上させるために、銅塩、錯化剤、還元剤およびpH調整剤からなる基本組成に、特殊な添加剤を配合したものである(特公昭56-027594号公報等参照)。回路形成は、温度65℃以上、かつ、pH11(±2.0℃)以上の前記化学銅めっき液に10時間以上基板を浸漬する極めて厳しい条件で行われる。したがって、化学めっき用レジストには、前記化学銅めっき条件に耐えること、銅の異常析出やめっき膜の伸び率低下の原因となるレジスト構成成分の溶出によるめっき液の汚染を防止することなどが要求される。

また、このレジストは、永久レジストとしても使用されることから、電気絶縁性、耐溶剤性、半田耐熱性、耐湿性等の永久レジストに要求される

諸特性も要求される。

前記引用した熱硬化型のレジスト樹脂組成物を用いてレジスト被膜をパターン形成する場合、熱硬化に長時間を要するばかりでなく、硬化時間が長いためにパターンのエッジがグレてくるために細密パターンの形成が困難である。また、光ラジカル重合系のレジスト樹脂組成物の場合には、硬化時間が大幅に短縮されるものの、耐化学めっき液性およびめっき液非汚染性が不十分のために工業的に採用するには、さらに改善すべき課題を有している。

一方、前記引用した光カチオン重合系のレジスト樹脂組成物の場合には、前記諸特性をほぼ充足するものであったが、工業的に採用するには、前記めっき前処理を施した接着剤付き基板の接着剤表面における硬化性および接着剤表面への密着性に、さらに改善すべき問題点を有していた。アディティブ法で使用されるめっき前処理を施した基板は、特公昭58-030760号公報等に開示されているように、フェノール樹脂、アクリロニトリル

ブタジエン・ゴム等に炭酸カルシウム等のフィラーを配合した接着剤を塗布、硬化させ、さらにめっき前処理を施したもので、その接着剤表面には化学的酸化を受けて生成した極性の官能基が存在し、また、その接着剤表面は微細な凹凸を有する粗面となっている。その結果、環境温度や湿度の影響を受けて基板表面の吸湿状態が大きく変化すると共に、イオン性不純物が接着剤表面に存在している。したがって、前記引用したエポキシ樹脂を主成分とする光カチオン重合系の樹脂組成物をレジストとして使用し、光硬化した場合に、接着剤表面においてレジストが未硬化なったり、ふくれるなどの密着性不良が発生する。この原因は、接着剤表面のイオン性不純物によって光カチオン重合反応が低下するためと推定される。

すなわち、化学めっき用レジストには、この接着剤表面の吸湿状態の違いやイオン性不純物の存在下においても安定に硬化し、ふくれの発生を防ぎ完全に密着すること、ならびに、異常めっき析出防止性、耐めっき液性、めっき液非汚染性など

が要求される。

本発明は、前記した接着剤表面で安定して硬化し、かつふくれがなく強固に密着し、回路間への銅の異常析出のない、耐めっき液性の優れた化学めっき用レジスト樹脂組成物を提供することをその目的とする。

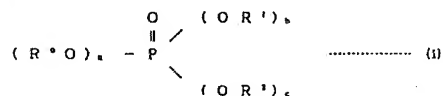
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、光感知性芳香族オニウム塩を光重合開始剤とする光カチオン重合系において、官能基が芳香環またはシクロヘキサン環に直結したエポキシ化合物を主硬化成分とし、特殊なリン酸エステル化合物を配合した光硬化型の樹脂組成物が、接着剤表面の吸湿状態の違いやイオン性不純物の存在下においても安定に硬化し、ふくれが発生せず密着性が優れまた、耐めっき液性に優れることを見出し、本発明を完成した。

本発明は、下記成分A、B、およびCを含有することを特徴とする化学めっき用光硬化型レジスト樹脂組成物である。

成分A：1分子中に少なくとも2個のグリシジルエーテル基を有し、かつ、このグリシジルエーテル基が芳香環またはシクロヘキサン環に直接結合したエポキシ樹脂

成分B：下記一般式(1)



(ここに、 R^* は、エポキシ基を有する有機基、 R^1 は、ラジカル重合性官能基を有する有機基および R^2 は、 R^* 、 R^1 以外の有機基を表し、 a および b は、1または2、 c は0または1であり、かつ $a + b + c = 3$ である。)

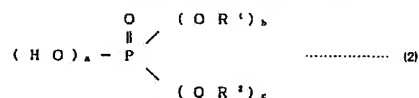
で表されるリン酸エステル化合物

成分C：光感知性芳香族オニウム塩

本発明において、成分Aのエポキシ樹脂は、主硬化成分であり、たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラ

ック型エポキシ樹脂等のように、1分子中に2個以上の芳香環またはシクロヘキサン環に直結したグリシジルエーテル基を有する多官能エポキシ樹脂である。

本発明において、成分Bの一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物は、下記一般式(2)



(ここに、 R^1 、 R^2 ならびに a 、 b および c の関係は、前記と同じ意味を表す。)

で表されるリン酸エステル化合物(化合物B')と分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物との付加反応により合成される。合成反応における両成分の当量比には特に制限はないが、エポキシ化合物が過剰であることが好ましい。また、この反応は、発熱反応であり特に触媒を必要とせず、反応時間も極めて短い。反応温度は、 $-10 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で選択することが可能であるが、 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

したがって、この反応は、レジスト樹脂組成物の調製前に、前記化合物B'と多官能エポキシ化合物とを予め反応させて一般式IIで表される成分Bとして配合してもよく、また、成分Bを除いた樹脂組成物に一般式IIで表される化合物B'および要すれば多官能エポキシ化合物を配合してレジスト樹脂組成物を調製してもよい。

一般式IIで表される化合物B'のリン酸エステル化合物として、たとえば、

日本化薬製 商品名カヤマーPM1、同PM2、同PM21

大八化学工業所製 商品名AR-200、MR-200

共栄社油脂化学工業製 商品名ライトエステルPA、同PM

新中村化学工業製 商品名NKエステルSAなどが使用できる。

一方、これらの化合物B'と反応させる多官能エポキシ化合物として、前記成分Aとして例示したエポキシ化合物および後述する反応性希釈剤と

して使用されるエポキシモノマー中分子内に2個以上のエポキシ基を有するものが使用される。

成分Cの光感知性芳香族オニウム塩は、光カチオン重合開始剤であり、可視光線、紫外線などの活性エネルギー線の照射によりルイス酸、あるいはブレンステッド酸を放出する、たとえば、第Ⅵa族元素の芳香族オニウム塩、第Ⅵa族元素の芳香族オニウム塩、第Ⅴa族元素の芳香族オニウム塩等（特公昭52-014277号公報、特公昭52-014278号公報、特公昭52-014279号公報等参照）である。具体的には、テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸ジフェニル〔4-（フェニルチオ）フェニル〕スルホニウム、ビスヘキサフルオロアンチモン酸S,S',S'-テトラフェニル-S,S'-（4,4'-チオジフェニル）ジスルホニウム、テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム、およびこれらの芳香環にOH基、アルコキシ基、アルキル基等の置換基が導入された誘導体

等が使用される。

本発明において、前記成分以外に所望により各種の樹脂分、反応性希釈剤、充填剤、着色料、粘度調整剤、消泡剤、レベリング剤、溶剤等の添加剤を添加することができる。

これらの樹脂分として、組成物の一般的な印刷特性やレジスト物性の改善が期待できる前記成分A以外のエポキシ樹脂の他、各種の合成樹脂が使用でき、これらは成分Aのエポキシ樹脂100重量部に対し100重量部を超えない範囲で使用される。

反応性希釈剤としてエポキシモノマー類を用いることができる。エポキシモノマーとして、たとえば、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロ

ピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、2-オクチルグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどを使用することができる。

また、ラジカル重合が可能な反応性希釈剤、たとえば、スチレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールのジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の不飽和化合物も使用できる。これらの反応性希釈剤は、1種の単独または2種以上の混合物として使用することができる。

反応性希釈剤は、成分Aおよび成分Bの合計量の100重量部に対して、100重量部以下の範囲で使用される。反応性希釈剤が100重量部を越えると、硬化皮膜の物性が低下し好ましくない。

充填剤として、たとえば、シリカ、親油性シリカ、タルク、ペントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラス等を挙げることができる。

着色料として、たとえば、アルミナ白、クレール、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料、亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料、ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料、マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料、ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料、ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料などが挙げられる。

粘度調整剤として、ペントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末等を、消泡剤またはレベリング

剤として、シリコンオイル、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、非水系のアクリル共重合体、エチレン-α-オレフィン共重合体、ポリブタジエン樹脂、水添ポリブタジエン樹脂等を挙げることができる。

さらに、溶剤として、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、脂肪酸類、芳香族炭化水素類が挙げられる。

これらの添加剤は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲、好ましくは、全樹脂分100重量部に対し200重量部以下、さらに好ましくは100重量部以下の範囲で添加使用することができる。

本発明において、前記成分A、BおよびCの配合割合は、成分Aと成分Bとの合計100重量部中、成分Aが99～40重量部であり、成分Aと成分Bとの合計にその他の樹脂分を加えた全樹脂分100重量部に対し、成分C 0.1～20重量部である。

本発明の組成物は、その塗布皮膜に200～5

00nmの紫外線または可視光線等の活性エネルギー線を照射することにより硬化し、硬化皮膜とすることができる。活性エネルギー線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザー等を使用することができる。また、X線、電子線なども活性エネルギー線として使用することができる。

また、活性エネルギー線の照射による光硬化後、加温チャンバーを用いて加熱処理を施すことにより、硬化皮膜の特性をさらに向上させることができる。後加熱処理条件は、通常、50～180℃温度に2～20時間保持して行う。

(作 用)

本発明は、前記したように多官能エポキシ樹脂(成分A)、エポキシ基およびラジカル重合性官能基を置換基に有するリン酸エステル化合物(成分B)、および光カチオン重合開始剤(成分C)を含有することを特徴とするアディティブ法によるプリント配線板の製造に使用されるスクリーン印刷法用の化学銅めっき用光硬化型レジスト樹脂

組成物である。

本発明において、成分Aの多官能エポキシ樹脂は、光硬化性に優れた架橋密度の大きな強靱な硬化皮膜(レジスト皮膜)を形成する。

成分Bは、めっき前処理を施した接着剤表面との親和性が極めて良好な成分であり、接着剤表面に対するレジスト樹脂組成物の濡れ性が改善され、その結果レジストの硬化性が向上し、且つふくれがなく接着剤表面への密着性が向上する。また、成分Bは、ラジカル重合性官能基およびエポキシ基を置換基として有することにより、速硬化性の成分であり、硬化後は硬化物の一部として接着剤表面に強固に密着したレジストとなる。さらに、スクリーン印刷インキとした場合には、速硬化性の作用により、樹脂組成物の接着剤表面へのにじみ出し、レジストパターンの流動による解像性の低下が防止され、高密度、かつ、高精度のパターン形成が可能となる。成分Cの光感知性芳香族オニウム塩は、活性エネルギー線の照射によりカチオンおよびラジカルを発生し、成分A等のオキ

シラン環およびラジカル重合可能な官能基の重合を開始させる光重合開始剤として作用する。

以上説明したように、本発明の化学めっき用光硬化型レジスト樹脂組成物は、成分、BおよびCの相互作用により、気候の地域変化、季節変動、天候、気象条件の変化等の作業環境の大きな変動に対しその影響を受けず、接着剤表面で安定に硬化し、接着剤表面に強固に密着してふくれが防止できる。

(実施例)

本発明を、実施例および比較例により、さらに詳細に説明する。

ただし、本発明の範囲は、以下の実施例により何等限定されるものではない。

なお、以下の例中、「部」および「%」は、断りのない限り重量基準である。

III 化学めっき用光硬化型レジスト樹脂組成物の調製

成分Aの多官能エポキシ樹脂(a-1)～(a-5)、成分Bのリン酸エステル化合物(b-1)

ただし、比較試料(C-2)は、成分A、成分Cおよび添加物を混合した後、成分Bとして成分番号b-4のリン酸エステル化合物(化合物B')を加えて本混練し調製した。

～(b-3)および(b'-1)～(b'-3)ならびに比較用のリン酸エステル化合物(b-4)、(b-5)および(b'-4)～(b'-8)、および成分Cの光感知性芳香族オニウム塩としてヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウムのプロピレンカーボネート50%溶液の各成分に、各種添加剤(x-1)～(x-10)を加え、スクリーン印刷用インキの使用形態とした化学めっき用光硬化型レジスト樹脂組成物の本発明試料(A-1)～(A-6)および比較試料(C-1)～(C-6)を調製した。

樹脂組成物の調製に用いた多官能エポキシ樹脂(a-1)～(a-6)を第1表に、リン酸エステル化合物(b-1)～(b-5)および(b'-1)～(b'-8)を第2表および第3表に、また、これらの配合を第4表に示す。

各試料は、成分AおよびBの所定量に、成分C3部を添加して攪拌溶解した後、各種添加物の所定量を加え、攪混機を用いて約1時間予備混練した後、三本ロールを用いて本混練して調製した。

第1表 A成分エポキシ樹脂脂特性

成分番号	名称	数平均分子量	グリシジルエーテル基数	エポキシ当量	粘度 ポイズ 25℃
a-1	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	370	2	185	100
a-2	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	900	≤ 2	500	固形
a-3	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	400	≤ 2	190	100
a-4	フェノールノボラック型エポキシ樹脂	580	> 3	180	固形
a-5	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	450	< 1.0	220	固形
a-6	水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂	1300	—	—	5~10

第2表 リン酸エステル化合物

番号	名称	備考
b'-1	ビスアクリロイルオキシエチルヒドロキシホスフェート	
b'-2	メタアクリロイルオキシエチルジヒドロキシホスフェート	
b'-3	アクリロイルオキシエチルジヒドロキシホスフェート	
b'-4	ジブチルホスフェート	比較用
b'-5	ジオクチルヒドロキシホスフェート	比較用
b'-6	トリ(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート	比較用
b'-7	ジフェニル(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート	比較用
b'-8	トリ-n-ブチルホスフェート	比較用

第3表 成分B リン酸エステル化合物

成分番号	エポキシ化合物 a成分番号	リン酸エステル化合物 b'成分番号	反応重量比 a:b'	反応開始温度 ℃	備考
b-1	a-1	b'-1	95:5	30	
b-2	a-3	b'-2	90:10	50	
b-3	a-6	b'-3	90:10	70	
b-4	a-1	b'-4	80:20	30	比較用
b-5	a-3	b'-5	90:10	50	比較用

第4表 化学めっき用光硬化性レジスト母液組成物 配合 (重量部)

試料番号		成分 A エポキシ樹脂						成分 B または 化合物 B'								添 加 成 分										
		a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b'-1	b'-6	b'-7	b'-8	x-1	x-2	x-3	x-4	x-5	x-6	x-7	x-8	x-9	x-10
本 発 明 品	A-1	—	35	—	—	—	5	50	—	—	—	—	—	—	—	—	5	10	—	2	10	—	1	1.5	2.5	—
	A-2	—	—	10	—	25	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	5	—	10	2	10	—	1	1.5	2.5	—
	A-3	20	—	—	30	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	10	2	—	10	1	—	—	5
	A-4	—	5	—	20	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	2	—	10	1	—	—	5
	A-5	—	10	—	10	20	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—	5	10	—	2	—	10	1	1.5	2.5	—
	A-6	60	10	—	—	—	10	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	5	10	2	10	—	1	1.5	2.5	—
比 較 品	C-1	50	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	10	—	2	10	—	1	1.5	2.5	—
	C-2	—	—	10	—	25	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	5	—	10	2	10	—	1	1.5	2.5	—
	C-3	20	—	—	30	20	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—	5	—	10	2	—	10	1	—	—	5
	C-4	60	5	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	15	2	—	10	1	—	—	5
	C-5	60	5	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	15	2	—	10	1	—	—	5
	C-6	60	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	10	—	2	—	10	1	1.5	2.5	—

x-1: トリアルフエニルグリシジルエーテル

x-4: 酸化ケイ素粉末

x-8: シリコンオイル

x-2: トリアロビレングリコールグリシジルエーテル

x-5: ジルコニウムシリケート粉末

x-9: アクリル酸エステルコポリマー

x-3: トリアロビレングリコールジアクリレート

x-6: タルク粉末

x-10: 水添ポリブタジエン

x-7: フタロシアンエングリーン

粘度測定: ビステスター-VT-04 (リオン社製) 2号ローター使用

(2) スクリーン印刷および硬化皮膜の形成

難燃性紙フェノール積層板の両面に、 CaCO_3 粉末を含有するフェノール変性アクリロニトリルブタジエンゴム系接着剤を塗布して加熱硬化した後、クロム硫酸混液を用いて粗化し、水洗、アルカリ処理、水洗、貴金属触媒付与処理、水洗、活性化処理、水洗、乾燥等の処理（特公昭58-030760号公報参照）を順次施したフルアディティブ用絶縁基板について、下記の条件の雰囲気下に24時間静置した。

条件 A	35℃	85% RH
条件 B	25℃	85% RH
条件 C	10℃	50% RH

ついで、前記第(1)項で調製した各試料を、回路幅、回路間隔共に0.20mmのパターンを有する305メッシュのポリエステルスクリーン（張力11kg/cm）を用い印刷した。ついで、印刷塗膜に高圧水銀灯（80W/cm²×2灯）を用いて活性光線を10秒間照射し、硬化させた。

前記第(2)項と同様の方法で調製した硬化皮膜の表面積が400cm²の試験片を、前記第(3)項と同一の条件の化学銅めっき液1ℓに20時間浸漬して取り出した後、貴金属処理を施したステンレス鋼板をこの化学銅めっき液に浸漬し、化学銅めっき液中の消費成分である硫酸銅、水酸化ナトリウムおよび37%ホルマリン液を補給しながら12時間保持し、ステンレス鋼板に銅めっき膜を析出させた。析出した銅めっき膜をステンレス鋼板から剥離し、化学銅めっき液汚染性試験体とした。

(5) 試験体の試験

前記第(2)項で形成した硬化皮膜、第(3)項の化学銅めっき処理後の硬化皮膜および第(4)項の化学めっき液汚染性試験体について、下記の試験を行い結果を第5表に示した。

(a) 印刷硬化皮膜の外観

印刷および硬化皮膜について、平滑性、光沢性、はじきおよびにじみの有無を顕微鏡で観察した。また、ふくれの有無を観察した。にじみは、10μm以下を合格とした。

(3) 化学銅めっき試験体の調製

前記第(2)項で調製した各試料の硬化皮膜を形成した基板に、下記の条件で化学銅めっきを施し、化学銅めっき試験体を調製した。

(a) 化学銅めっき液組成

硫酸銅	: 10 g/ℓ
エチレンジアミン4酢酸	: 30 g/ℓ
37%ホルマリン液	: 3 ml/ℓ
ポリエチレングリコール（分子量600）	: 20 ml/ℓ
α-α'ジピリジル	: 35 mg/ℓ
水酸化ナトリウム	: pH 12.8 (20℃) に調整する量
水	: 全体を1ℓに調整する量

(b) 浸漬条件

化学銅めっき液温度	: 70℃
浸漬時間	: 20時間
攪拌	: 空気吹き込み

(4) 化学銅めっき液汚染性試験体の調製

(a) 耐銅めっき液性

① 硬化皮膜の変質

前記第(3)項で調製した試験体について、化学銅めっき処理による変質の有無を目視観察した。

② 表面絶縁抵抗

硬化皮膜表面に導電ペーストを用い、JIS Z-3197の図2に準拠して樹型回路パターンを形成し、DC500V×1分印加の条件で初期表面絶縁抵抗値および40℃×95%RH×24時間の吸湿試験後の表面絶縁抵抗値を実測した。

③ 密着性

試験体を260℃の半田浴に10秒間フローした後、硬化皮膜に1mm角のクロスカットを入れ、セロテープによる剥離試験を行った。

④ 耐溶剤性

試験体をメチルエチルケトンに3時間浸漬した後、外観の変色および変質の有無を目視観察した。

(c) 化学銅めっき液汚染性

① 銅めっき析出速度

重量法により測定し、平均析出速度を算出した。

② 銅めっき膜伸び率および抗張力

引張り速度2mm/分の条件で銅めっき膜の伸び率および抗張力を測定した。

(d) めっき析出状態

① 回路間異常析出

顕微鏡を用い、回路間に析出した銅粒子の有無を観察した。

第5表 レジスト特性

番 号	試 料 番 号	基板 処理 条件	印刷硬化皮膜特性					耐 め っ き 液 性				めっき液汚染性				回路間 異常 発生
			平滑性	光沢性	はじき	にじみ	ふくれ	表面抵抗値 (Ω)		密着性	耐溶剤性	平均析出 μm/hr	伸び率 %	抗張力 kgf/cm ²		
								初期値	吸 湿 後							
実 施 例	1	A-1	A	○	○	○	○	○	2.3×10 ¹⁴	0.94×10 ¹⁴	100/100	○	2.1	7.2	31.4	無 し
			B	○	○	○	○	○	2.1×10 ¹⁴	1.1×10 ¹⁴	100/100	○	2.3	7.1	30.9	無 し
			C	○	○	○	○	○	2.1×10 ¹⁴	0.95×10 ¹⁴	100/100	○	2.4	7.5	29.5	無 し
	2	A-2	A	○	○	○	○	○	1.7×10 ¹⁴	0.96×10 ¹⁴	100/100	○	2.0	8.1	31.3	無 し
			B	○	○	○	○	○	1.9×10 ¹⁴	0.93×10 ¹⁴	100/100	○	2.1	8.5	31.4	無 し
			C	○	○	○	○	○	1.4×10 ¹⁴	0.98×10 ¹⁴	100/100	○	2.3	8.4	31.0	無 し
	3	A-3	A	○	○	○	○	○	1.4×10 ¹⁴	0.91×10 ¹⁴	100/100	○	2.2	8.3	29.1	無 し
			B	○	○	○	○	○	2.0×10 ¹⁴	0.91×10 ¹⁴	100/100	○	2.2	8.2	29.6	無 し
			C	○	○	○	○	○	1.6×10 ¹⁴	0.90×10 ¹⁴	100/100	○	2.1	8.7	30.5	無 し
	4	A-4	A	○	○	○	○	○	1.6×10 ¹⁴	0.94×10 ¹⁴	100/100	○	2.5	8.1	31.4	無 し
			B	○	○	○	○	○	1.4×10 ¹⁴	0.92×10 ¹⁴	100/100	○	2.4	7.9	31.7	無 し
			C	○	○	○	○	○	1.3×10 ¹⁴	0.92×10 ¹⁴	100/100	○	2.2	8.3	30.8	無 し
例	5	A-5	A	○	○	○	○	○	1.1×10 ¹⁴	0.85×10 ¹⁴	100/100	○	2.3	8.5	30.9	無 し
			B	○	○	○	○	○	1.4×10 ¹⁴	0.93×10 ¹⁴	100/100	○	2.4	8.4	31.1	無 し
			C	○	○	○	○	○	1.9×10 ¹⁴	0.94×10 ¹⁴	100/100	○	2.1	8.7	31.0	無 し
	6	A-6	A	○	○	○	○	○	2.0×10 ¹⁴	0.85×10 ¹⁴	100/100	○	2.3	8.8	31.2	無 し
			B	○	○	○	○	○	2.3×10 ¹⁴	0.88×10 ¹⁴	100/100	○	2.3	8.6	30.8	無 し
			C	○	○	○	○	○	1.9×10 ¹⁴	0.93×10 ¹⁴	100/100	○	2.3	8.4	30.2	無 し

第 5 表 レジスト特性 (つづき)

番 号	試 料 番 号	基板 処理 条件	印刷硬化皮膜特性					耐 め っ き 液 性				め っ き 液 汚 染 性				回 め 割 析	開 き 出 し
			平滑性	光沢性	はじき	にじみ	ふくれ	表面抵抗値 (Ω)		密着性	耐溶剤性	平折速 μm/hr	均出度 %	伸び率 %	抗張力 kgf/mm ²		
								初 期 値	吸 湿 後								
比 較 例	1	C-1	A	○	○	○	○	×	3.0×10 ¹⁴	2.3×10 ¹⁴	×	○	2.2	8.1	30.0	無	し
			B	○	○	○	○	×	4.7×10 ¹⁴	3.4×10 ¹⁴	×	○	2.1	8.3	29.8	無	し
			C	○	○	○	○	○	5.1×10 ¹⁴	3.9×10 ¹⁴	○	○	2.4	7.9	30.5	無	し
	2	C-2	A	○	×	○	×	○	1.5×10 ¹⁴	0.72×10 ¹⁴	○	○	2.5	6.7	31.3	有	り
			B	○	×	○	×	○	2.0×10 ¹⁴	0.82×10 ¹⁴	○	○	2.3	7.1	32.3	有	り
			C	○	×	○	×	○	1.8×10 ¹⁴	0.81×10 ¹⁴	○	○	2.2	7.1	31.7	有	り
	3	C-3	A	○	×	○	×	○	1.9×10 ¹⁴	0.92×10 ¹⁴	○	○	2.1	5.3	33.1	有	り
			B	○	×	○	×	○	1.8×10 ¹⁴	0.71×10 ¹⁴	○	○	2.4	3.7	33.4	有	り
			C	○	×	○	×	○	2.2×10 ¹⁴	0.79×10 ¹⁴	○	○	2.3	4.1	31.3	有	り
	4	C-4	A	○	×	○	×	×	1.4×10 ¹⁴	0.61×10 ¹⁴	×	○	2.1	3.7	33.9	有	り
			B	○	×	○	×	×	1.8×10 ¹⁴	0.66×10 ¹⁴	×	○	2.3	2.7	32.4	有	り
			C	○	×	○	×	○	2.0×10 ¹⁴	0.50×10 ¹⁴	○	○	2.4	4.5	33.1	有	り
	5	C-5	A	○	×	○	×	×	0.14×10 ¹⁴	0.09×10 ¹⁴	×	○	2.0	2.8	32.7	有	り
			B	○	×	○	×	×	0.33×10 ¹⁴	0.07×10 ¹⁴	×	○	2.6	2.4	33.5	有	り
			C	○	×	○	×	○	0.21×10 ¹⁴	0.08×10 ¹⁴	○	○	2.4	2.2	32.9	有	り
	6	C-6	A	硬 化 不 良 (評 価 不 能)													
			B														
			C														

前記実施例 (第 5 表) に示したように、本発明の化学めっき用光硬化型レジスト樹脂組成物：試料 (A-1) ~ (A-6) は、アディティブ法のプリント配線板の製造で要求される接着剤表面での安定した硬化性およびふくれがなく密着性が改善されるばかりでなく、光沢性、にじみなどの印刷硬化皮膜特性、耐めっき液性、めっき液非汚染性などの諸特性の何れもが、極めて優れている。

一方、成分 B を含有しない系 (第 5 表比較試料 C-1 参照) においては、高温高湿度の条件下で印刷硬化皮膜がふくれを発生し、また半田試験後のクロスカットの密着性が劣り、ラジカル重合性官能基を有しないリン酸エステルを成分 B として用いた系 (第 5 表比較試料 C-2, C-3 参照) においては、硬化終了までの間に基板の中に樹脂成分が浸透するにじみを防止できず、光沢性も悪い。また、エポキシ基を置換基として有しないリン酸エステルを成分 B として用いた系 (第 5 表比較試料 C-4, C-5 参照) においては、高温、高湿度条件下で印刷硬化皮膜がふくれを発生し、

半田試験後のクロスカット密着性が劣ると共に、にじみも防止できない。にじみが生じるとレジスト皮膜表面の光沢が低下し、めっきが異常析出し易くなり、また、めっきが析出すべき部分に析出しなくなる等の障害を生じる。さらに、ラジカル重合性官能基およびエポキシ基の双方を有しないリン酸エステルを成分 B として用いた系 (第 5 表比較試料 C-6 参照) においては、硬化性が著しく低下し、良好なレジスト皮膜を形成することが困難である。すなわち、従来技術に開示されたリン酸エステル化合物を配合しても、本発明の目的を達成することはできない。

(発明の効果)

本発明の化学めっき用光硬化型レジスト樹脂組成物を用いることにより、レジストの接着剤表面における安定した硬化性およびふくれが防止でき、接着剤表面への密着性が改善される。このレジスト皮膜は、耐めっき液性およびめっき液非汚染性にも優れるため、化学調めっき液の繰り返し使用回数を増加することができ、さらに、光硬化を採

用することから、従来の熱硬化に比較してその硬化時間を大幅に短縮することができる。したがって、アディティブ法、特にフルアディティブ法によるプリント配線板製造の工業化を可能とする。

前記実施例においては、本発明の化学めっき用レジスト樹脂組成物のスクリーン印刷用インキとしての態様のみを示したが、その耐薬品性、電気絶縁性、半田耐熱性等を利用することにより、フォトレジスト、半田レジスト、各種保護塗料、オフセットおよびロータリー印刷等の各種インキとしても使用することができる。

本発明は、アディティブ法によるプリント配線板の工業的な製造を可能とする化学めっき用光硬化型レジスト樹脂組成物を提供するものであり、その産業的意義は極めて大きい。

特許出願人 (430) 日本曹達株式会社
(510) 株式会社日立製作所
代理人 (7125) 横山 吉 典

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号
// C 08 G 59/40 N J L 7602-4 J

②発明者 川 本 峰 雄 茨城県日立市久慈町4026 株式会社日立製作所日立研究所内
②発明者 村 上 敢 次 茨城県日立市久慈町4026 株式会社日立製作所日立研究所内